

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

## ⑫ 特 許 公 報 (B2)

平5-18761

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)3月12日

C 01 B 3/26  
B 01 J 31/24

M

9041-4G  
8516-4G

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 水素の製造方法

⑯ 特 願 昭62-284568

⑰ 公 開 平1-126201

⑱ 出 願 昭62(1987)11月11日

⑲ 平1(1989)5月18日

⑳ 発 明 者 坂 倉 俊 康 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

㉑ 発 明 者 田 中 正 人 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

㉒ 発 明 者 徳 永 祐 子 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

㉓ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉔ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

審 査 官 寺 本 光 生

㉕ 参 考 文 献 特開 昭63-8201(JP, A)

1

2

## ㉖ 特許請求の範囲

1 ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトおよびホスファイトから成る群から選ばれる少なくとも一種の有機リン化合物のロジウム錯体の存在下、または少なくとも一種の該有機リン化合物とロジウム化合物との共存下に、置換又は未置換の炭化水素に光照射することを特徴とする水素の製造方法。

## 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、水素の生成法に関し、より詳しくは、炭化水素を脱水素させることからなる水素の製造技術に関するものである。

## (従来の技術)

現下の化学工業の原料体系に於ては、基礎原料である水素の製造は大部分炭化水素類の熱分解反応によっている。

## (発明が解決しようとする問題点)

しかし、この熱分解には700~900℃もの高温を要するのが普通であり、必ずしも工業的に有利なものではなく、解決すべき技術的問題点をかかえている。

このような状況に鑑み、本発明者らは、炭化水素類を原料として水素を温和な条件下で効率的に製造しうる新規方法について、鋭意探索・研究を行った。

## 5 (目的を解決するための手段)

本発明は、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトおよびホスファイトから成る群から選ばれる少なくとも一種の有機リン化合物のロジウム錯体の存在下、または少なくとも一種の該有機リン化合物とロジウム化合物との共存下に、炭化水素に光照射することを特徴とする炭化水素類の脱水素法を要旨とするものであり、これにより、水素の効率的な製造法が提供される。

本発明の水素の製造方法は、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトおよびホスファイトからなる群から選ばれた少なくとも一種の有機リン化合物のロジウム錯体の存在下に行われる。

これらの有機リン化合物におけるリンは、すべて3価であり、具体的には、単座配位性の有機リン化合物(PR<sub>3</sub>で示す)として例えばトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフ

3

エニルホスフィン、トリ (p-トリル) ホスフィン、トリ (p-アニシル) ホスフィン等の鎖状ホスフィン、p-メチルホスホレン、p-メチルホスホール等の環状ホスフィン、ジメチル メチルホスホナイト、ジメチル フェニルホスホナイト等のホスホナイト、メチル ジメチルホスフィナイト、メチル ジフェニルホスフィナイト等のホスフィナイト、およびトリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリメチロールプロパンホスファイト等のホスファイトを挙げることができ、また 2 座配位性の有機リン化合物 ( $R^2_2P-PR^2_2$  で示す) として、例えば 1, 2-ビス (ジメチルホスフィノ) エタン、1, 3-ビス (ジメチルホスフィノ) プロパン、1, 4-ビス (ジメチルホスフィノ) ブタン、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン、1, 1'-ビス (ジメチルホスフィノ) フェロセン、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (ジメチルホスフィノ)-o-キシレン、1, 2-ビス (ジメチルホスフィノ) ベンゼン等のビスホスフィンが挙げられる。

これら有機リン化合物のロジウム錯体としては、種々の構造のものをを用いることができるが、一価のロジウム錯体が好ましい。

具体的には例えば  $RhX(PR'_3)_3$  ( $PR'_3$  は前記内容を示す。また X は水素、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルコキシ基、カルボキシラト基およびチオシアナト基からなる群から選ばれる基を示す。以下同様)、 $RhX(CO)(PR'_3)_2$ 、 $RhX(CO)_2(PR'_3)_2$ 、 $RhX(PR'_3)_4$ 、 $[Rh(PR'_3)_4] Y$  ( $Y$  は  $PF_6$ 、 $B(C_6H_5)_4$ 、 $BF_4$ 、 $ClO_4$  および前記 X からなる群から選ばれる基を示す。以下同様)、 $[Rh(PR'_3)_2(CNR^2)_2] Y$  ( $CNR^2$  はイソニトリルを、 $R^2$  はアルキルまたはアリール基を示す。以下同様)、 $[Rh(PR'_3)_2(CNR^2)_3] Y$ 、 $RhX(CO)(R^2_2P-PR^2_2)$  などを挙げることができる。

本発明の水素製造法においては、必ずしも上記した有機リン化合物のロジウム錯体を予め調整して用いる必要はなく、上記有機リン化合物と適当なロジウム化合物とを反応系に共存させ、系中においてロジウム錯体を形成させる方法によつても、好ましく実施することができる。

4

このような目的のために好ましく用いられるロジウム化合物としては、 $Rh(acac)(CO)_2(acac)$  はアセチルアセトナート基を示す)、 $[RhX(CO)_2]_2$ 、 $[RhX(DE)]_2$  ( $DE$  はノルボルナジエン、1, 5-シクロオクタジエン、または 1, 5-ヘキサジエンを示す)、 $[RhX(EN)_2]_2$  ( $EN$  はエチレンまたはシクロオクテンを示す)、 $RhX(CO)(PR'_3)_2$  などが挙げられる。

本発明の方法に用いられる炭化水素は少なくとも 1 つの水素原子を結合した炭素原子が隣接して単結合で結合した部分構造を有するものである。その具体例としては、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、イソペンタン、イソオクタン、デカン、エイコサン、エチルベンゼン、n-ヘキシルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ドデシルベンゼン、 $\alpha$ -又は  $\beta$ -エチルナフタレン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、デカリン、テトラリン等を挙げることができるが、前記の部分構造を有する炭化水素誘導体であれば、これらに限定されることなく好適に用いることが出来、置換基を有する化合物を用いることも可能である。

これらの炭化水素類のロジウム錯体またはロジウム化合物に対する使用量は、任意に選ぶことができ、これら炭化水素類が液体である場合には、この炭化水素類自体を溶媒量用いることも有利な方法である。

本発明における反応は、光照射下に進行するが、光の波長領域はいわゆる紫外・可視光領域であれば良く、水銀燈、タングステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、太陽光などの照射が好ましく用いられる。

反応は 0°C 以下でも進行するが、好ましい反応速度を達成するために 250°C まで加熱することもできる。

(発明の効果)

本発明の炭化水素類の脱水素法によれば、入手容易な炭化水素を用いて、温和な条件下に水素を製造することが出来る。

(実施例)

次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

5

Pyrex製、内部照射型光反応容器にクロロカルボニルビス（トリメチルホスフィン）ロジウム 6.7mg (0.021mmol) のシクロヘキサン溶液 (30ml) をしこみ、凍結脱気を2回行つた後、一気圧の窒素を導入し、容器を密閉した。100Wの高圧水銀灯を用いて光照射しながら16.5時間攪拌した後、気相をガスクロマトグラフィーで分析したところ、2.94mmolの水素が検出された。

#### 実施例 2

溶媒としてネオヘキサンを用いる以外は、実施例 1と同様にして反応を行い、0.05mmolの水素を得た。

6

#### 実施例 3

気相部を水素吸蔵合金の入ったフラスコに連結したPyrex製、内部照射型光反応容器にクロロカルボニルビス（トリメチルホスフィン）ロジウム 6.7mg (0.021mmol) のシクロオクタン溶液 (30ml) をしこみ、凍結脱気を二回行つた後、一気圧の窒素を導入した。液相部を95℃に加熱しながら100Wの高圧水銀灯照射下に70時間攪拌した。

水素吸蔵合金の入ったフラスコをガスビュレットにつなぎかえた後、水素吸蔵合金を加熱して水素を放出させたところ、54.6mmolの水素が得られた。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-126201  
(43)Date of publication of application : 18.05.1989

(51)Int.Cl.

C01B 3/26  
B01J 31/24

(21)Application number : 62-284568

(22)Date of filing : 11.11.1987

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(72)Inventor : SAKAKURA TOSHIYASU  
TANAKA MASATO  
TOKUNAGA YUKO

(54) PRODUCTION OF HYDROGEN

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently obtain hydrogen under mild conditions by irradiating hydrocarbons by light in the presence of the specified rhodium complex of an org. phosphorus compd. or in the coexistence of the org. phosphorus compd. and Rh compd. to dehydrogenate the hydrocarbons.

CONSTITUTION: A catalyst consisting of the rhodium complex of at least one kind of org. phosphorus compd. selected from phosphine, a phosphonite, a phosphinite, and a phosphite [e.g., chlorocarbonylbis(trimethylphosphine) rhodium] or a catalyst contg. the org. phosphorus compd. (e.g., trimethylphosphine) and a rhodium compd. (e.g., rhodium chlorocarbonyl) is prepared. Substituted or unsubstituted hydrocarbons (e.g., cyclohexane and cyclooctane) is irradiated by light in the presence of the catalyst to dehydrogenate the hydrocarbons, and hydrogen is obtained. In addition, although the reaction proceeds at  $\leq 0^{\circ}\text{C}$ , the hydrocarbons are preferably heated to about  $250^{\circ}\text{C}$  to promote the reaction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office